

423 К начинается кристаллизация ПДМТБ. Положение рефлекса с $d = 29,7 \cdot 10^{-10}$ м сдвигается до $27,3 \cdot 10^{-10}$ м, а интенсивность рефлекса монотонно возрастает. Ниже 423 К никаких изменений ни в положении рефлекса, ни в его интенсивности не наблюдается.

При охлаждении образца из изотропного состояния ход температурной зависимости вязкости подобен ходу кривой при нагревании. Однако область перехода в жидкокристаллическое состояние растягивается в сторону более низких температур (от 543 до 535 К на рис. 2).

Более низкие значения интенсивностей максимумов, характеризующих жидкокристаллическое и кристаллическое состояния, по сравнению с величинами, получаемыми при охлаждении из жидкокристаллического состояния, связаны с частичной термоокислительной деструкцией полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1082.

2. Конюх Н. В., Виноградов Г. В., Константинов Л. А. Пласт. массы, 1963, № 10, с. 45.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.I.1983

УДК 541.64:539.2:543.422.24

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПЛЕНОК ПОЛИСТИРОЛА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Жбанков Р. Г., Третинников О. Н.

Особенности физико-химических свойств поверхностных слоев полимеров объясняют, как правило, спецификой их молекулярной структуры [1]. Однако до последнего времени отсутствовали какие-либо количественные данные такой взаимосвязи.

В данной работе методами ИК-спектроскопии исследована молекулярная структура и определена температура стеклования поверхностных слоев пленок ПС.

Исследовали блочный атактический ПС. Пленки полимера отливали на стекле из 2%-ных растворов ПС в толуоле. Остаточный растворитель удаляли сушкой пленок при 80° в течение 10 ч. Пленки отмывали от подложки дистиллированной водой и сушили над селикагелем в течение 5 сут. Для температурных исследований образцы предварительно прогревали до 125°, выдерживали при этой температуре 30 мин, а затем медленно (со скоростью 2 град/мин) охлаждали до комнатной температуры.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 с использованием серийной приставки многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) к этому прибору. Элементом НПВО служил кристалл KPS-5 на 10 отражений с углом отражения 55°. Температурные ИК-спектры получали при помощи серийного устройства к спектрофотометру UR-20. В качестве внутреннего стандарта, в соответствии с рекомендациями работы [2], использовали полосу 1030 cm^{-1} (плоскостное деформационное колебание связей C-H бензольного кольца [3]). Способ проведения базисных линий указан на рис. 1. Сопоставление относительных интенсивностей полос поглощения в спектрах МНПВО и пропускания выполняли после деления пикивых интенсивностей полос в спектрах МНПВО на соответствующую длину волны [4]. Разделение сложной полосы в области 500–600 cm^{-1} на дис-

персиионные составляющие проводили по методу, предложенному в работе [5]. В спектрах МНПВО и пропускания независимо от толщины пленки полуширины полос 540 и 560 см^{-1} оказались равными соответственно 20 ± 1 и $30 \pm 2 \text{ см}^{-1}$.

ИК-спектры МНПВО и пропускания пленки ПС толщиной 12 мкм показаны на рис. 1 и 2. Спектры различаются распределением интенсивностей в сложной полосе с максимумом при 540 см^{-1} (неплоскостное колебание скелета бензольного кольца [3]). Как показано в работе [6], расщепление данной полосы в дублет обусловлено наличием *транс*-изомеров ($\nu_{tt}=540-544 \text{ см}^{-1}$) и *гош*-изомеров ($\nu_{gg}=560 \text{ см}^{-1}$) полимерной цепи.

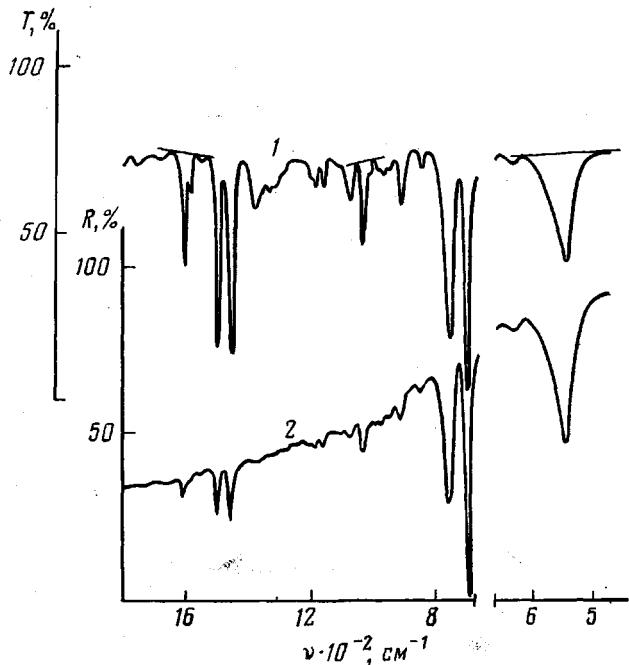


Рис. 1. ИК-спектры пленки ПС (толщина 12 мкм), полученные методом пропускания (указан способ проведения базисных линий) (1) и МНПВО (2)

Спектроскопические исследования пленок ПС различной толщины (2–20 мкм) показали, что относительные интенсивности (по отношению к интенсивности полосы внутреннего стандарта) полос 540 и 560 см^{-1} в спектрах МНПВО от толщины пленки не зависят (рис. 3). В спектрах пропускания по мере уменьшения толщины пленки начиная с 10–12 мкм относительная интенсивность полосы 540 см^{-1} увеличивается, а полосы 560 см^{-1} – наоборот, уменьшается, приближаясь к соответствующим значениям этих величин в спектрах МНПВО.

Поверхностные слои, как известно, вносят решающий вклад в спектры пропускания тонких пленок и в спектры МНПВО, поэтому более интенсивное поглощение *транс*-изомеров (и соответственно менее интенсивное поглощение *гош*-изомеров) в этих спектрах по сравнению со спектрами пропускания толстых пленок ПС нужно объяснить особенностью молекулярной структуры поверхностных слоев ПС, а именно более высоким, нежели в объеме полимера, содержанием *транс*-конформеров цепи.

В основу определения температуры стеклования T_c в поверхностном слое положен обнаруженный в работе [7] эффект скачкообразного изменения пикивых интенсивностей некоторых полос в ИК-спектрах полимеров в точках температурных переходов. Анализ температурных спектров

показал, что в ИК-спектрах ПС к температурным переходам чувствительна полоса 1602 см⁻¹ (плоскостное колебание скелета бензольного кольца [3]). Температурное изменение пиковой интенсивности этой полосы представлено на рис. 4. В исследованном интервале температур наблюдается два перехода: при 50–70 и 90–120°. Как известно [8], в области 80–100° лежит T_c ПС. Температурный переход ниже T_c , обозначаемый здесь как T_β , обычно связывают с активацией движения мономерных единиц или их отдельных фрагментов. Экспериментально определенные по изменению интенсивности полосы 1602 см⁻¹ значения температуры переходов для пленок ПС различной толщины d представлены в таблице, причем T_c и T_β определены как середина между началом и концом соответствующего перехода. Видно, что по мере уменьшения толщины пленок, начиная с 12 мкм, температура стеклования ПС увеличивается.

Очевидно, что вклад поверхностных слоев в физико-химические свойства пленок должен расти по мере уменьшения их толщины. Поэтому наблюдаемую зависимость температуры стеклования пленок ПС от их толщины нужно объяснить более высоким значением T_c в поверхностном слое, нежели в объеме полимера.

Из полученных экспериментальных результатов следует (таблица), что независимо от толщины пленки с точностью $\pm 1,5\%$ выполняется равенство

$$T_c / \ln \frac{f}{2} = B, \quad (1)$$

где $B = -62,7^\circ$, а f – отношение оптических плоскостей в максимумах конформационно-чувствительных полос 560 и 540 см⁻¹.

Концентрация того или иного изомера пропорциональна интегральной интенсивности полосы поглощения этого изомера в ИК-спектре, а при неизменности полуширины полосы – оптической плотности D в ее максимуме. Обозначим концентрацию *транс*- и *гош*-поворотных изомеров в ПС

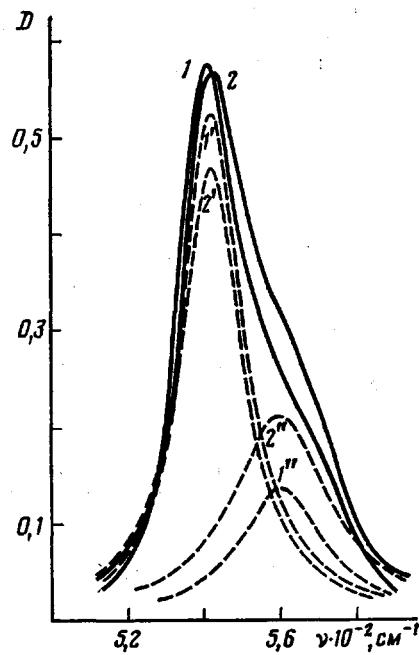


Рис. 2. ИК-спектр пленки ПС (толщина 12 мкм) в области конформационно-чувствительных полос поглощения: 1, 1', 1'' – МНПВО; 2, 2', 2'' – пропускание. 1, 2 – исходные спектры, 1', 1'', 2', 2'' – результаты их разделения на дисперсионные криевые

Характеристики физико-химических и структурных свойств пленок ПС разной толщины

d , мкм	T_β	T_c	$f = \frac{D_{560}}{D_{540}}$	$-T_c / \ln \frac{f}{2}$
20,0	60	93	0,443	61,7
12,0	58	93	0,453	62,6
9,0	61	97	0,427	62,8
6,0	58	105	0,377	62,9
5,0	62	107	0,363	62,7
4,0	55	114	0,333	63,6
2,5	–	–	0,271	–
1,9	–	–	0,215	–

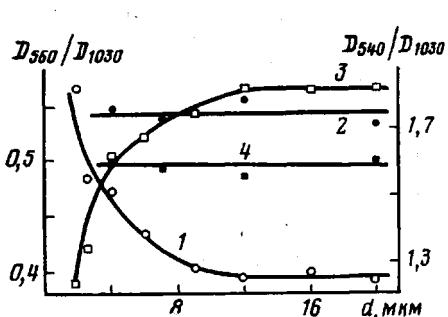


Рис. 3

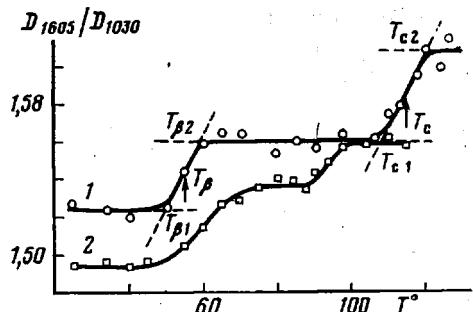


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость относительных интенсивностей в максимумах полос 540 см⁻¹ (1, 2) и 560 см⁻¹ (3, 4) от толщины пленок ПС в спектрах пропускания (1, 3) и МНПВО (2, 4)

Рис. 4. Температурная зависимость относительной интенсивности полосы 1602 см⁻¹ в ИК-спектрах пропускания пленок ПС толщиной 4 мкм (1) и 20 мкм (2). T_{B1} , T_{c1} и T_{B2} , T_{c2} – температуры начала и конца температурного перехода

соответственно через N_t и N_g . Тогда

$$\frac{N_g}{N_t} = k \frac{D_{560}}{D_{540}} = kf, \quad (2)$$

где k – некоторая константа.

Подставляя уравнение (2) в уравнение (1), получаем

$$T_c = B \left(\ln \frac{N_g}{N_t} - \ln k \right) \quad (3)$$

Из формулы (3) следует, что наблюдаемое различие T_c в объеме и в поверхностном слое ПС обусловлено разным относительным содержанием транс- и гош-поворотных изомеров полимерной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
2. Jasse B., Koenig J. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 5, p. 799.
3. Liang C., Krimm S. J. Polymer Sci., 1958, v. 27, № 115, p. 241.
4. Харрик М. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970. 333 с.
5. Покровский Е. И., Федорова Е. Ф. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 647.
6. Jasse B., Monnerie L. J. Molek. Struct., 1977, v. 39, № 2, p. 165.
7. Anthony A. Polymer Preprints, 1967, v. 8, № 2, p. 873.
8. Гагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.

Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию
25.I.1983

УДК 541.64:577.48

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИУРЕТАНОМОЧЕВИНОАЦИЛСЕМИКАРБАЗИДОВ В УСЛОВИЯХ КОНТАКТА С ТКАНИЯМИ ЖИВОГО ОРГАНИЗМА

Липатова Т. Э., Пхакадзе Г. А., Буффус Н. Н.,
Васильченко Д. В.

Ранее было показано, что полиуретаномочевиноацилсемикарбазиды (ПУМАС), содержащие в основной цепи звенья аминокислот и пептидов, подвергаются деструкции под действием буферных растворов протеолитических ферментов и в условиях имплантации животным [1–3]. Де-